

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-103994

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)4月21日

C 30 B 29/04

8518-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 ダイヤモンドの単結晶成長方法

⑯ 特 願 昭62-262533

⑰ 出 願 昭62(1987)10月16日

⑱ 発 明 者 今 井 貴 浩 兵庫県伊丹市昆陽北1丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内  
 ⑱ 発 明 者 中 幡 英 章 兵庫県伊丹市昆陽北1丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内  
 ⑱ 発 明 者 藤 森 直 治 兵庫県伊丹市昆陽北1丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内  
 ⑲ 出 願 人 住友電気工業株式会社 大阪府大阪市東区北浜5丁目15番地  
 ⑲ 代 理 人 弁理士 青 山 稔 外1名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

ダイヤモンドの単結晶成長方法

## 2. 特許請求の範囲

1. 気相中でダイヤモンド単結晶基板上にダイヤモンド単結晶層を成長させる方法において、ダイヤモンド単結晶を成長させるダイヤモンド単結晶基板の面が、(111)面又は(100)面の面方位に対して8°を越えない角度を有する研磨された面であることを特徴とするダイヤモンドの単結晶成長方法。

2. 不純物のドーピングを行いながら、ダイヤモンド単結晶層を成長させる特許請求の範囲第1項記載の単結晶成長方法。

## 3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、半導体素子等として使用される、良好な結晶性、平坦な表面及び良好な電気的特性を有するダイヤモンドの単結晶成長方法に関する。

[従来技術]

ダイヤモンドは、高い硬度、熱伝導度及び透明度を有する物質としてよく知られているが、大きい移動度、大きいエネルギーギャップ及び小さい誘電率等の特徴を有するので、半導体の材料、例えば、耐熱半導体素子及び高速高出力素子等の材料として期待されている。

ダイヤモンド半導体を実用化するためには結晶性の良い単結晶を得ることが必要である。ダイヤモンドは超高压下で安定な炭素の同素体であるため、これまで、ダイヤモンド単結晶の合成は5 GPa以上の超高压下で行われてきた。同様に天然に産生するダイヤモンドも超高压下で生成したものと考えられている。

半導体材料においては、高純度で結晶性のよいダイヤモンド単結晶だけでなく、適当な不純物を適量含んだ価電子制御可能な結晶性のよいダイヤモンド単結晶も必要である。

近年、メタン等の炭化水素ガスを原料として、高周波放電等の手段で原料ガスを分解助起し、気相中でダイヤモンドを合成する方法が開発されて

いる[メイニア(R. Mania)等, クリスタル・リサーチ・アンド・テクノロジー(Crystal Research and Technology), 16, 785(1981)]。この方法を用いて超高压下で合成したダイヤモンド単結晶の上にダイヤモンド単結晶層を成長させることができ、ホウ素等の不純物を均一にドーピングできることが確認されており、例えば、ホウ素含有単結晶層は、超高压下でホウ素をドーピングして合成された単結晶と同様にP型半導体の性質を示す[藤森(N. Fujimori)等, バキューム(Vacuum), 36, 99(1986)]。

しかし、この方法においては、例えば、(110)面上に単結晶層を成長させた場合に、表面の凹凸が激しく、成長層の厚さが $3\mu\text{m}$ 以上になると、亀裂を生じたり、単結晶層中に転位や双晶が多く発生し、ついには多結晶として成長する等の問題があった。

#### [発明の目的]

本発明の目的は、結晶欠陥がなく、表面が平滑であるダイヤモンド単結晶層の成長を行うことに

な成長面であることが知られている。

そこで、気相成長したダイヤモンド単結晶の結晶性及び表面平坦性をダイヤモンド単結晶の各種の面方位を持つ基板で比較したところ、(111)面及び(100)面が最も結晶性及び表面平坦性で優れていることが判明した。

(111)面は、ダイヤモンド結晶の結晶面の中でも最も硬度が高いため、その研磨が困難である。しかし、(111)面の面方位に対して幾らかの角度で傾けて研磨する場合には、研磨が容易になる。(111)面の面方位に対する角度が $8^\circ$ を越えないければ、結晶性及び表面平坦性に殆ど影響がないことを確認した。このことは、(100)面についても同様である。

基板の研磨は、単結晶を成長させる面の表面粗さが、500Å程度以下になるように行う。

本発明によれば、ダイヤモンド単結晶層は、不純物を単結晶層中にドーピングすることによって高められるキャリア移動度のような電気的特性についても優れている。キャリアを生じさせる

ある。

#### [発明の構成]

本発明の目的は、気相中でダイヤモンド単結晶基板上にダイヤモンド単結晶層を成長させる方法において、ダイヤモンド単結晶を成長させるダイヤモンド単結晶基板の面が、(111)面又は(100)面の面方位に対して $8^\circ$ を越えない角度を有する研磨された面であることを特徴とするダイヤモンドの単結晶成長方法によって達成される。

(111)面と(100)面に精度良く平行に研磨された面を成長面として気相中でダイヤモンドを成長させた場合に、結晶欠陥が少なく、不純物を含まない、平坦な表面を有するダイヤモンド単結晶層が容易に成長する。(111)面又は(100)面からの傾きが $8^\circ$ 以内である成長面においても、同様に結晶性の良好な単結晶層が成長する。

ダイヤモンドの(111)面及び(100)面においては、原子が比較的稠密で、表面の原子配列が単純で、ダングリングボンドが少ない。また、ダイヤモンドが超高压下で成長する場合にも、安定

不純物元素としては、例えば、ホウ素、リチウム、窒素、リン、硫黄、塩素、ヒ素、セレン等が挙げられる。

ダイヤモンドの気相合成法としては、

1. 直流又は交流電界で放電を生じさせるプラズマCVD法、
  2. 熱電子放射材を加熱してガスを分解する方法、
  3. イオン衝撃により成長層に高いエネルギーを与える方法、及び
  4. 光によりガスを分解励起する方法
- などが挙げられるが、本発明はいずれの合成法においても有効である。

#### [発明の効果]

本発明によれば、良好な結晶性及び平坦な表面を有するダイヤモンド単結晶層を容易に製造することができる。本発明により得られたダイヤモンド単結晶は半導体において特に有用である。

#### [実施例]

以下に、実施例及び比較例を示す。

実施例1～6及び比較例1～5

特開平1-103994(3)

高周波プラズマCVD法により種々の面方位のダイヤモンド単結晶基板上にダイヤモンド単結晶層を種々の厚さで成長させた。

原料ガスとしてメタンと水素を1:100の比で石英管内に供給し、内圧を60 Torrの圧力に保った。石英管外に設けたコイルに13.56 MHzの高周波500 Wを印加し管内に放電を起してダイヤモンド単結晶層を成長させた。ダイヤモンド単結晶基板は、超高压下で人工合成されたIb型ダイヤモンド単結晶を、種々の面方位に従って、2 x 2 x 0.3 mmの大きさに切り出したものであり、成長面を150 Å以下の表面粗さに研磨した。種々の基板面方位及び成長層厚さについて、単結晶性及び表面粗さを評価した。結果を第1表に示す。単結晶性は80 KeV反射電子線回折像により観察した。

第 1 表

| 実施例<br>番号 | 基板面方位         | 成長層厚<br>( $\mu\text{m}$ ) | 単結晶性 | 表面粗さ<br>( $\text{\AA}$ ) |
|-----------|---------------|---------------------------|------|--------------------------|
| 1         | (111)2°OFF    | 1                         | 良好   | 200                      |
| 2         | (111)2°OFF    | 10                        | 良好   | 250                      |
| 3         | (111)7°OFF    | 10                        | 良好   | 350                      |
| 4         | (100) just    | 1                         | 良好   | 200                      |
| 5         | (100)5°OFF    | 1                         | 良好   | 300                      |
| 6         | (100)5°OFF    | 10                        | 良好   | 450                      |
| 比較<br>例   | 1 (111)10°OFF | 1                         | 良好   | 700                      |
|           | 2 (111)10°OFF | 10                        | やや悪い | 1000                     |
|           | 3 (100)10°OFF | 10                        | やや悪い | 1400                     |
|           | 4 (110) just  | 10                        | やや悪い | 2000                     |
|           | 5 (331) just  | 10                        | 多結晶  | 4000                     |

実施例7～9及び比較例6と7

実施例1と同様のダイヤモンド成長条件で、メタン及び水素に加えてドーピングガス $\text{B}_2\text{H}_6$ を用いて、第2表に示す基板面方位においてダイヤモンド単結晶層を成長させた。ファンデパウ法によりホール効果の測定を行い、ホール移動度を評価した。結果を第2表に示す。

第 2 表

| 実施例<br>番号 | 基板面方位      | $\text{B}_2\text{H}_6/\text{CH}_4$<br>比(ppm) | 成長層厚<br>( $\mu\text{m}$ ) | ホール移動度<br>( $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{秒}$ ) |
|-----------|------------|--|---------------------------|---|
| 7         | (111)2°OFF | 200  | 1                         | 450   |
| 8         | (111)2°OFF | 100  | 5                         | 570   |
| 9         | (100) just | 100  | 1                         | 300   |
| 比6        | (110) just | 100  | 1                         | 25  |
| 比7        | (211) just | 100  | 1                         | 8   |

特許出願人 住友電気工業株式会社

代理人 弁理士 青山 葆 ほか1名